

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 29 JAN 2003
WIPO
PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 00 727.6
Anmeldetag: 11. Januar 2002
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Umweltfreundliche Reinigungsmittel für
Verkehrsmittelaußenflächen
IPC: C 11 D 1/94

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. Juli 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Wallner

Beschreibung

5 Umweltfreundliche Reinigungsmittel für Verkehrsmittelaußenflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel zur Entfernung starker Verunreinigungen von Verkehrsmittelaußenflächen, enthaltend Aminoxide und Polypeptide.

10 Auf den Außenflächen von Verkehrsmitteln, wie beispielsweise PKW, LKW, Zügen, Straßenbahnen und insbesondere Flugzeugen kommt es regelmäßig zu starken, schwer zu entfernenden Verschmutzungen. Solche Verschmutzungen sind in besonderem Maße auf der Außenhaut von Flugzeugen nicht tolerierbar.

15 Flugzeugaußenreiniger dienen nicht ausschließlich zur Reinigung verschmutzter Flugzeuge, sondern sie sind auch für den wirtschaftlichen Betrieb von Flugzeugen wesentlich. Aluminiumoberflächen von Flugzeugen werden während des Flugbetriebs permanent durch Flugbenzin, Kohlenstoff der Verbrennungsabgase und 20 Schmiermittel verunreinigt. Durch den Schmutz nimmt die Oberflächenrauheit zu, so dass der für den Auftrieb notwendige Luftstrom geringfügig turbulenter wird. Dadurch wird mehr Antriebskraft und somit auch mehr Treibstoff benötigt, um das Flugzeug auf der gewünschten Reisegeschwindigkeit zu halten. Verunreinigungen können zusätzlich Korrosionen der Aluminiumbauteile verursachen, was zu einer 25 erheblichen Beeinträchtigung der Flugsicherheit führen kann.

Flugzeugaußenreiniger müssen einer großen Zahl von Anforderungen genügen. Gemäß der SAE-Spezifikation AMS (Aerospace Material Standards) 1526 (Cleaner for aircraft exterior surfaces, water-miscible, pressure-spraying type) werden 30 Korrosionswirkung, Wasserstoffversprödung, Materialverträglichkeit und die Stabilität des Reinigungsmittels untersucht.

Im Stand der Technik sind Flugzeugaußenreiniger bekannt, welche wässrige Lösungen von Tensiden, organischen Lösemitteln und anorganischen Substanzen

sind. Die anorganischen Inhaltsstoffe fördern den Abrieb der Schmutzpartikel. Allerdings verursachen diese wasserunlöslichen Bestandteile oft einen matten Film auf der Flugzeugoberfläche, wenn der Reiniger nicht anschließend vollständig mit klarem Wasser abgespült wird. Die organischen Lösemittel sind bei der Entsorgung 5 der Reiniger sehr schädlich für Wasserorganismen. Zusätzlich verursachen sie unangenehme Gerüche und fördern durch ihren geringen Dampfdruck die Entzündungsgefahr.

Im Stand der Technik wurden Flugzeugreinigungsmittel zumeist mit schlecht 10 abbaubaren und umweltgefährdenden Korrosionsinhibitoren, wie Natriumnitrat, Natriumnitrit oder Thioharnstoff formuliert.

US-3 458 300 offenbart einen Reiniger, der Aluminiumoxidpartikel enthält, durch die Schmutz von Flugzeugoberflächen abgeschliffen werden soll. Antistatisch wirkende 15 Tenside verhindern das erneute Absetzen der Schmutzpartikel auf der Außenhaut.

US-3 491 027 offenbart eine Reinigungslösung, die an Flugzeugen zur Anwendung kommt, die vorwiegend in Meereshöhe operieren. Das Mittel eignet sich zur Entfernung von Salzablagerungen von Flugzeugoberflächen.

20 US-3 948 819 offenbart die synergistische Wirkung, die durch die Wahl von zwei nicht-ionischen Tensiden als Schmutzlöser erhalten wird. Es wird eine Methode zur Beurteilung der reinigenden Wirkung beschrieben.

25 US-5 496 413 offenbart die Verbindung reinigender und wachsender Komponenten in einem einzigen Reiniger.

US-5 516 459 offenbart den Einsatz von Alkylaminoxiden in verdickten Flugzeugaußenreinigern, allerdings liegt der pH-Wert der Reiniger weit im 30 alkalischen Bereich und benötigt umweltschädliche Alkalimetallnitrite zur Korrosionsinhibition.

US-5 880 078 offenbart, dass das erwünschte Schmutzlöseverhalten durch eine Kombination ethoxierter Fettalkohole unterschiedlicher HLB-Werte erzielt werden kann.

Aus dem Stand der Technik wird deutlich, dass man sich bei der Entwicklung von

5 Flugzeugaußenreinigern bisher fast ausschließlich auf eine Verbesserung der reinigenden Wirkung konzentriert hat. Es wurde bislang nur wenig unternommen, Flugzeugaußenreiniger gleichzeitig mit umweltverträglicheren Korrosionsinhibitoren zu formulieren.

10 Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, einen Flugzeugaußenreiniger zu entwickeln, der nicht nur effektiv Schmutz entfernt sondern zusätzlich umweltfreundliche Korrosionsinhibitoren enthält. Außerdem soll der Reiniger frei von Lösemitteln und anderen Substanzen sein, die bedingt durch ihren geringen Dampfdruck unangenehme Gerüche verursachen können, leicht entzündlich sind.

15 und darüber hinaus gesundheitsgefährdend sein können. Der Reiniger soll außer für Flugzeuge auch für andere Verkehrsmittel geeignet sein.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Reinigungsmittel auf Basis von tertiären Aminoxiden und Polypeptiden als Korrosionsinhibitoren eine besonders

20 gute Wirksamkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Zusammensetzung zur Außenreinigung von Verkehrsmitteln, enthaltend

25 a) mindestens ein tertiäres Aminoxid der Formel $R_1R_2R_3NO$, wobei

R_1 eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxypropyl- oder Alkenylamidoalkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander niedermolekulare Alkylreste oder Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylreste bedeuten,

30 b) mindestens ein Alkalimetallsalz der Polyasparaginsäure mit einem Molekulargewicht von 5.000 g/mol bis 50.000 g/mol, oder der Polyglutaminsäure mit einem Molekulargewicht von 5.000 g/mol bis

50.000 g/mol, oder ein Gemisch beider Substanzen, wobei das Gewichtsverhältnis der Bestandteile a) : b) zwischen 10:1 und 3000:1 liegt.

Gewichtsprozente sind im folgenden jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung 10 bis 5 30 Gew.-% des Bestandteils a), 0,01 bis 1 Gew.-% des Bestandteils b) und Wasser ad 100 Gew.-%. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen a) und b) liegt zwischen 15:1 und 2500:1.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Außenreinigungsmittel für Verkehrsmittel, insbesondere für Flugzeuge.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Außenreinigung von 15 Verkehrsmitteln, insbesondere von Flugzeugen, indem man die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf die Außenhaut des zu reinigenden Verkehrsmittels aufbringt.

Der Bestandteil a) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung macht vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% des Gesamtgewichts aus. R₁ steht vorzugsweise für eine Alkyl-, 20 Alkenyl-, Alkoxypropyl- oder Alkenylamidoalkylgruppe mit 10 bis 16 C-Atomen. R₂ und R₃ stehen vorzugsweise für Alkylreste mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen oder können auch Hydroxyethyl- oder 25 Hydroxypropylreste bedeuten. Als Beispiele für Bestandteil a) seien genannt: Cocosalkyldimethylaminoxid, Stearyltrimethylaminoxid, Lauryldimethylaminoxid und C₁₄-Alkyldimethylaminoxid. Die Komponente a) kann auch eine Mischung aus den genannten Aminoxiden sein.

Der Bestandteil b) ist ein Alkalimetallsalz der Polyasparaginsäure oder der Polyglutaminsäure mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise 7.000 g/mol bis 30 20.000 g/mol, oder einer Mischung beider Substanzen. Es handelt sich dabei um gut abbaubare, nicht-toxische und wasserlösliche Biopolymere, hier speziell um Polypeptide. Bisher werden diese Verbindungen vorwiegend als Dispergiermittel in Kühlwasser und zur Entfernung von Kalkablagerungen eingesetzt. Es hat sich

gezeigt, dass diese Substanzen ebenso hervorragend als Korrosionsinhibitor für den Einsatz in Flugzeugaußenreinigern geeignet sind.

Zusätzlich können in den Reinigern Entschäumer, Farbstoffe, Komplexierungsmittel

5 und Antioxidantien enthalten sein.

Der pH-Wert von Flugzeugaußenreinigern soll im allgemeinen 6,5 bis 11, vorzugsweise 9 bis 10 betragen. Sofern die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen solchen pH-Wert nicht aufweist, kann er durch geeignete pH-Regulatoren 10 eingestellt werden. Dafür geeignete basische Verbindungen sind solche aus der Gruppe der Alkalimetallhydroxide, wie NaOH und KOH.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erfolgt durch Mischen der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge, was zum Beispiel in einem mit 15 Rührer ausgestatteten Behälter vorgenommen werden kann.

Die resultierenden Formulierungen zeigen eine hervorragende Schmutzlösekraft. Praxistests an Kraftfahrzeugen haben gezeigt, dass sich damit sogar hartnäckige Insektenverunreinigungen auf Windschutzscheiben leicht entfernen lassen. Das 20 Mittel hinterlässt keine Schlieren, enthält keine organischen Lösemittel und enthält nur umweltfreundliche und leicht abbaubare Korrosionsinhibitoren.

Leichter Schmutz lässt sich bereits mit einer Verdünnung Reiniger : Wasser = 1:15 problemlos entfernen. Bei hartnäckigem Schmutz wird eine Verdünnung von 1:5 25 empfohlen.

Die Erfindung wird nun durch Beispiele erläutert.

Beispiele

30 Eine Beurteilung der Reinigungswirkung erfolgt durch Schmutzlösetests. Dazu wird ein 2024-T3-Aluminiumblech der Größe 5 x 2 cm und einer Stärke von 1mm verwendet. Das Aluminiumblech wird vor Versuchsbeginn erst mit einer verdünnten Natronlaugelösung und anschließend mit einer verdünnten Salpetersäurelösung

angeätzt. Dadurch wird die Oberfläche aufgeraut, so dass sich Schmutzpartikel besser auf dem Blech festsetzen können. Das Blech wird abwechselnd mit unterschiedlichen Verunreinigungen versehen. Dazu zählen Gleitlagerfett, Vaseline und künstlich erzeugter Flugzeugschmutz.

5 100 g dieses künstlichen Flugzeugschmutzes bestehen aus 1 g Lanolin, 20 g Aktivkohle, 10 g Talkum, 15 g Schmieröl und 54 g Kerosin. Die Komponenten werden innig miteinander vermischt und in einem dünnen Film auf das Aluminiumblech aufgetragen. Anschließend wird der Schmutz 12 Stunden lang bei 10 100°C in einem Trockenschrank in das Aluminiumblech eingebrannt.

Zur Beurteilung der Schmutzlösekraft wird das mit Gleitlagerfett, Vaseline oder künstlichem Flugzeugschmutz versehene Aluminiumblech in eine Lösung von 100 ml Reinigungsmittel eingetaucht. Die Lösung befindet sich einem Becherglas in 15 dem sich ein Magnetrührer mit 500 Umdrehungen pro Minute dreht. Nach regelmäßigen Abständen erfolgt eine Beurteilung der abgelösten Schmutzkomponenten:

Beispiel 1:
20 Es wird ein erfindungsgemäßes Flugzeugreinigungsmittel durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt (Konzentrat):

15,00	Gew.-%	C_{12}/C_{14} -Alkyldimethylaminoxid
0,20	Gew.-%	Alkalimetall-Polyaspartat mit 15.000 g/mol
25	0,45	Natronlauge
	84,35	Wasser.

Die Schmutzlösekraft dieses Reinigungsmittels wird anhand der oben beschriebenen Methode untersucht. Bereits innerhalb weniger Minuten werden sowohl von dem 30 Konzentrat, als auch den 1:1- und 1:2-Verdünnungen mit Wasser die Verunreinigungen Gleitlagerfett, Vaseline und künstlich erzeugter Flugzeugschmutz komplett von den Aluminiumplatten abgelöst.

Weitere Untersuchungen des unter Beispiel 1 beschriebenen Flugzeugreinigungsmittels ergeben, dass alle weiteren Anforderungen der SAE-Spezifikation AMS 1526 erfüllt werden. Das Mittel verursacht keine Korrosion an Aluminium-, Magnesium- und Stahllegierungen und beeinträchtigt weder Acrylglas, 5 noch lackierte und unlackierte Flugzeugoberflächen.

Beispiel 2

Es wird ein erfindungsgemäßes Flugzeugreinigungsmittel durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt (Konzentrat):

10.

25,00	Gew.-%	Lauryldimethylaminoxid
0,20	Gew.-%	Alkalimetall-Polyglutamat mit 35.000 g/mol
0,40	Gew.-%	Kalilauge
74,4	Gew.-%	Wasser.

15

Dieses Reinigungsmittel löst ebenfalls alle Verunreinigungen ab und erfüllt die Anforderungen der SAE-Spezifikation AMS 1526.

Beispiel 3

20. Es wird ein erfindungsgemäßes Flugzeugreinigungsmittel durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt (Konzentrat):

25.

20,00	Gew.-%	Cocosalkyldimethylaminoxid
0,20	Gew.-%	Alkalimetall-Polyaspartat mit 10.000 g/mol
0,35	Gew.-%	Natronlauge
79,45	Gew.-%	Wasser.

Dieses Reinigungsmittel löst ebenfalls alle Verunreinigungen ab und erfüllt die Anforderungen der SAE-Spezifikation AMS 1526.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Außenreinigung von Verkehrsmitteln, enthaltend
 - a) mindestens ein tertiäres Aminoxid der Formel $R_1R_2R_3NO$, wobei
 - 5 R_1 eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxypropyl- oder Alkenylamidoalkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen,
 - R_2 und R_3 unabhängig voneinander niedermolekulare Alkylreste oder Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylreste bedeuten,
 - b) mindestens ein Alkalimetallsalz der Polyasparaginsäure mit einem
 - 10 Molekulargewicht von 5.000 g/mol bis 50.000 g/mol, oder der Polyglutaminsäure mit einem Molekulargewicht von 5.000 g/mol bis 50.000 g/mol, oder ein Gemisch beider Substanzen, wobei das Gewichtsverhältnis der Bestandteile a) : b) zwischen 10:1 und 3000:1 liegt.
- 15 2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin R^1 für eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxypropyl- oder Alkenylamidogruppe mit 10 bis 16 C-Atomen steht.
3. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkylreste von 1 bis 6 C-Atomen oder
 - 20 Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylreste stehen.
5. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin Bestandteil b) ein Molekulargewicht von 7000 bis 20.000 g/mol aufweist.
- 25 6. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin zusätzlich Entschäumer, Farbstoffe, Komplexierungsmittel oder Antioxidantien enthalten sind.
7. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der
 - 30 Ansprüche 1 bis 6 zur Reinigung von Verkehrsmitteln, insbesondere von Flugzeugen.

Zusammenfassung

Umweltfreundliche Reinigungsmittel für Verkehrsmittel

5 Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung zur Außenreinigung von Verkehrsmitteln, enthaltend

a). mindestens ein tertiäres Aminoxid der Formel $R_1R_2R_3NO$, wobei

10 R_1 eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxypropyl- oder Alkenylamidoalkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander niedermolekulare Alkylreste oder Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylreste bedeuten,

15 b) mindestens ein Alkalimetallsalz der Polyasparaginsäure mit einem Molekulargewicht von 5.000 g/mol bis 50.000 g/mol, oder der Polyglutaminsäure mit einem Molekulargewicht von 5.000 g/mol bis 50.000 g/mol, oder ein Gemisch beider Substanzen, wobei das Gewichtsverhältnis der Bestandteile a) : b) zwischen 10:1 und 3000:1 liegt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.